

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-277385

(43)Date of publication of application : 22.10.1996

(51)Int.Cl. C09J187/00
C08G 59/40
C08G 59/40
C08G 83/00
C09J 4/00

(21)Application number : 07-104795

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 05.04.1995

(72)Inventor : NIWA MAKOTO
OTA HIROYUKI

(54) ACTIVE ENERGY RAY CURING TYPE TACKY AGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an active energy ray curing type tacky agent composition comprising an oxetane ring-containing compound and an optically cationic polymerization initiator, having no problem of a smell, excellent in tackiness and actual use.

CONSTITUTION: This active energy ray curing type tacky agent composition comprises (A) a compound containing one to four oxetane rings, more preferably (B) an epoxy group-containing compound such as phenyl glycidyl ether, etc., (C) a vinyl ether group-containing compound such as hydroxyethyl vinyl ether, etc., (D) a (meth)acryloyl group-containing compound and (E) an optically cationic polymerization initiator such as a diaryl idonium, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-277385

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|-------|--------|----------------|--------|
| C 0 9 J 187/00 | J B D | | C 0 9 J 187/00 | J B D |
| C 0 8 G 59/40 | N K E | | C 0 8 G 59/40 | N K E |
| | N L E | | | N L E |
| 83/00 | N U W | | 83/00 | N U W |
| C 0 9 J 4/00 | J B K | | C 0 9 J 4/00 | J B K |
| 審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-104795

(22) 出願日 平成7年(1995)4月5日

(71) 出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72) 発明者 丹羽 真

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(72) 発明者 太田 博之

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜

合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 臭気の問題がなく、又その硬化物が種々の粘着性能に優れる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物の提供。

【構成】 1～4個のオキセタン環を有する化合物及び光カチオン重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～4個のオキセタン環を有する化合物及び光カチオン重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項2】 エポキシ基を有する化合物をさらに含有する請求項1の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項3】 ビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する請求項1又は同2の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【請求項4】 (メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する請求項1、同2又は同3の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、オキセタン環を有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物に関するものであり、粘着剤を製造・使用する分野で賞用されるものである。尚、本明細書においては、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と表す。

【0002】

【従来の技術】 従来、粘着剤組成物としては、樹脂をトルエン、キシレン及び酢酸エチル等の有機溶剤により溶解した組成物が使用されていたが、これらの有機溶剤は、作業者に対する有害性、火災の危険性、環境汚染、乾燥速度が遅い、資源の浪費等の問題を有するため、有機溶剤を含有しないか又は含有量の少ない粘着剤について種々の検討がなされている。近年、これらの問題を解決する、紫外線又は電子線といった活性エネルギー線の照射により硬化し、有機溶剤を必須成分として含まない無溶剤系の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物が検討されている。該粘着剤組成物としては、活性エネルギー線開始ラジカル重合により硬化する、アクリル系重合体をアクリル酸ブチル及びアクリル酸-2-エチルヘキシル等の低沸点を有するアクリル系単量体に溶解した組成物が知られているが、これらの粘着剤組成物は、低沸点のアクリル系単量体が特有の臭気を有するため、組成物の悪臭の問題があり、さらに粘着剤組成物として必要な物性、例えば粘着力等が必ずしも満足のゆくものではなかった。最近、優れた粘着特性を発揮する粘着剤組成物として、ポリエステルアクリレート系粘着剤組成物が提案されている。しかしながら、該組成物は、常温における粘度が高いために、塗工の際には、ホットメルトコーター等の高価な設備を必要であり、又粘度を低減させるためには、通常該組成物をアクリル酸及び/又はアクリル系単量体等の一般的なビニル化合物で希釈する必要があるが、この場合には、得られる組成物の粘着性能が損なわれ、実用性が失われてしまっていた。

【0003】 活性エネルギー線開始ラジカル重合以外の活性エネルギー線硬化技術としては、活性エネルギー線

開始カチオン重合技術が実用化されている。特に活性エネルギー線開始カチオン重合は酸素によって阻害されないため、不活性雰囲気下で実施しなければならないという制限はなく、空气中で速やか且つ完全な重合を行うことができるという利点を有する。今日まで、活性エネルギー線開始カチオン重合技術は、エポキシ樹脂及びビニルエーテルという2種類のモノマーの重合に集中していた。特に光硬化型エポキシ樹脂は、その塗膜が耐熱性及び耐薬品性に優れている。しかしながら、従来の光硬化型エポキシ樹脂は、粘着剤組成物として使用した場合、粘着性が十分なものではなかった。一方、光硬化性ビニルエーテルは、揮発性があったり、臭気の強いものが多く、又粘着剤組成物として使用した場合、粘着性が十分ではなかった。

【0004】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、これらの問題を解決する、臭気の問題がなく、その硬化物が種々の粘着性能に優れた活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々の検討により、特定の構造を有する環状エーテルからなる組成物が、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物として上記の課題を解決することができることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明の第1発明は、1～4個のオキセタン環を有する化合物及び光カチオン重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、第2発明はエポキシ基を有する化合物をさらに含有する第1発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、第3発明はビニルエーテル基を有する化合物をさらに含有する第1発明又は第2発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、第4発明は(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤をさらに含有する第1発明、第2発明又は第3発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

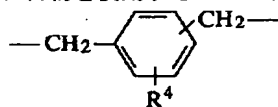
【0006】 1～4個のオキセタン環を有する化合物 本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有するものである。オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になったり、又組成物のガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなってしまう。本発明で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1～4個有する化合物であれば、種々のものが使用できる。1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(1)で示される化合物等が挙げられる。

【0007】**【化1】**



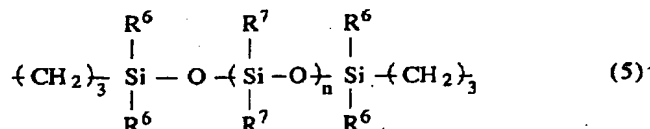
(1)

【0008】式(1)において、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基、フリル基又はチエニル基である。 R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは3-ブテニル基等の炭素数2~6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数2~6個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基或いはブトキシカルボニル基等の炭素数2~6個のアルコキシカルボニル基、又はエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基或いはペンチルカルバモイル基等の炭素数2~6個のN-アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、



【0013】式(3)において、 R^4 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基或いはブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基、塩素原子或いは臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基である。

【0014】



(5)

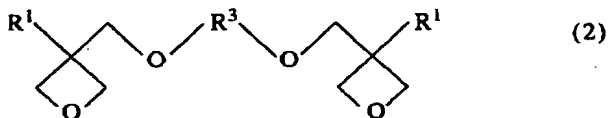
【0017】式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、又はアリール基である。 n は、0~2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、

得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

【0009】つぎに、2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0010】

【化2】



(2)

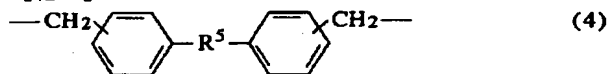
【0011】式(2)において、 R^1 は、前記一般式(1)におけるものと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基或いはブチレン基等の線状或いは分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基或いはポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基或いはブテニレン基等の線状或いは分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、又はカルバモイル基を含むアルキレン基等である。又、 R^3 は、下記式(3)、(4)及び(5)で示される基から選択される多価基でもある。

【0012】

【化3】

(3)

【化4】



(4)

【0015】式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂又はC(CH₃)₂である。

【0016】

【化5】

又はアリール基である。 R^7 は、下記式(6)で示される基から選択される基でもある。

【0018】

【化6】



【化7】



【化8】



【化 1 1】

(11)

【化9】

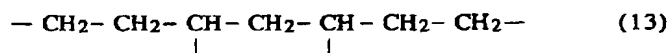


【化 1 2】

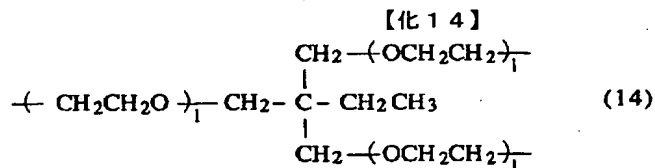
【化 1 0】



【化 1 3】



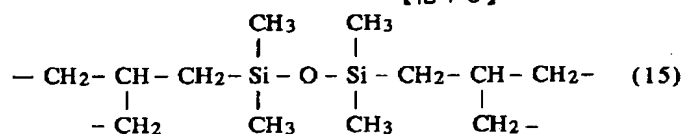
【0033】



【0034】【式(14)において、1は1~10の整数である。】

【0035】

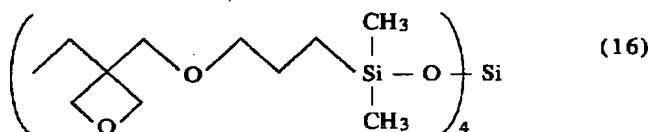
【化15】



【0036】3~4個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記式(16)で示される化合物等が挙げられる。

【0037】

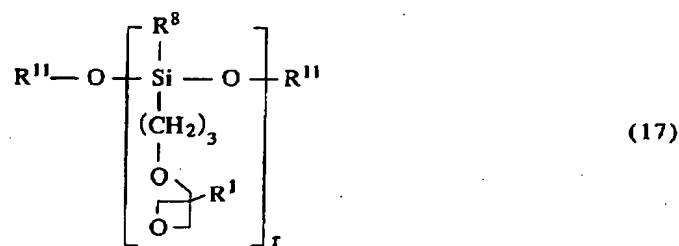
【化16】



【0038】さらに、上記した以外の1~4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下記式(17)で示される化合物がある。

【0039】

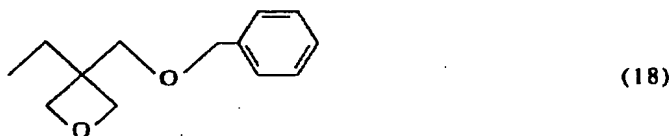
【化17】

【0040】式(17)において、 R^8 は式(6)におけるものと同様の基である。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 r は1~4である。

【0041】本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

【0042】

【化18】



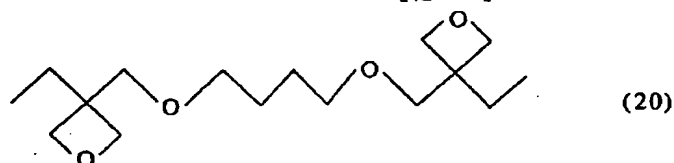
【0043】

【化19】



【0044】

【化20】



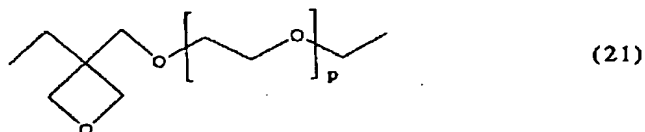
【0045】上記オキセタン環を有する化合物の製造方法は特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えばパティソン(D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79(1957))が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。

000程度の高分子量を有する、1~4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの例として、例えば以下の化合物が挙げられる。

【0047】

【化21】

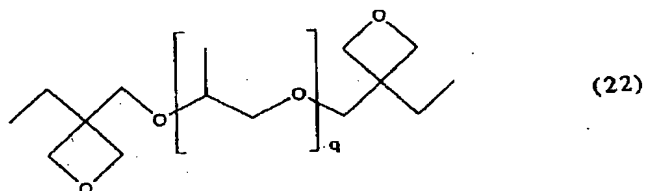
【0046】又、これら以外にも、分子量1000~5



【0048】ここで、pは20~200である。

【化22】

【0049】



【0050】ここで、qは15~100である。

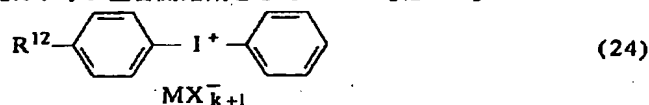
【0051】

【化23】

【0052】ここで、sは20~200である。

【0053】○光カチオン重合開始剤

本発明の組成物で使用する光カチオン重合開始剤として



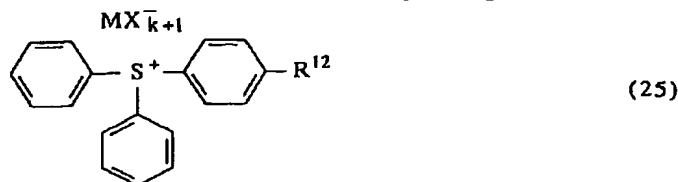
は、種々のものを用いることができる。これらの開始剤として好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光カチオン重合開始剤を下に示す。

【0054】

【化24】

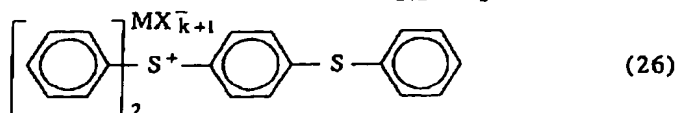
【0055】

【化25】



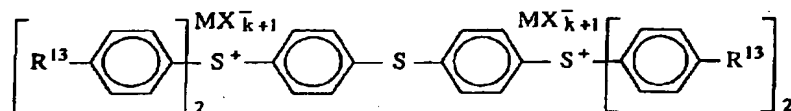
【0056】

【化26】



【0057】

【化27】

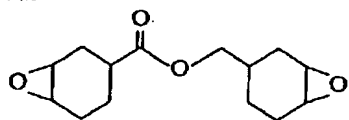


(27)

【0058】式中、 R^{12} は、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、又は炭素数1～18のアルコキシ基であり、 R^{13} は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。 M は、金属好ましくはアンチモンであり、 X は、ハロゲン好ましくはフッ素であり、 k は、金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は5である。光カチオン重合開始剤は、オキセタン環を有する化合物に対して、又これにさらにエポキシ基を有する化合物及び／又はビニルエーテル基を有する化合物を含有させる場合は、それらの合計量に対して、0.1～20重量%の割合で含有することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量%である。0.1重量%に満たない場合は、硬化性が十分なものでなくなり、他方、20重量%を越える場合は、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなかったり、塗膜表面の平滑性が失われることがある。

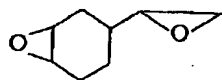
【0059】尚、1～4個のオキセタン環を有する化合物又は光カチオン重合開始剤を示す上記の各化学式においては、1分子中に存在する同一の記号で表される各基は、互いに同一でも異なっても良い。

【0060】○その他の配合物



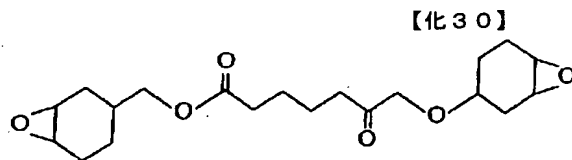
(28)

【0062】



(29)

【0063】



(30)

【0064】この場合、エポキシ基を有する化合物の配合割合としては、上記1～4個のオキセタン環を有する化合物とエポキシ基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5～95重量部が好ましい。

【0065】本発明の第3発明は、第1発明又は第2発明の組成物に、さらにビニルエーテル基を有する化合物を含有する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度をさら

に改善することができる。本発明の組成物には、上記した必須成分の他、必要に応じてその他の成分を配合することができる。本発明の第2発明は、第1発明の組成物に、さらにエポキシ基を有する化合物を含有する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。この場合、エポキシ化合物を組成物中に含有させることにより、組成物の硬化速度をさらに改善することができる。エポキシ基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、エポキシ基を1個有するエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル及びブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物としては、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びノボラック型エポキシ化合物等が挙げられる。特に本発明では脂環式エポキシ化合物を使用することが好ましく、例えば、以下に示す化合物等が挙げられる。

【0061】

【化28】

【化29】

【化30】

に改善することができる。ビニルエーテル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、ビニルエーテル基を1個有する化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート及びシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。ビニルエーテル基を2個以上有する化合物としては、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル及び

ノボラック型ジビニルエーテル等が挙げられる。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物の配合割合としては、上記1~4個のオキセタン環を有する化合物とビニルエーテル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5~95重量部が好ましい。

【0066】本発明の第4発明は、第1発明、第2発明又は第3発明の組成物に、さらに(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び光ラジカル重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物である。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物を組成物中に含有させることにより、組成物粘度の調整、組成物の塗膜硬度の改質を行うことができる。(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、種々のものが使用できる。例えば、(メタ)アクリロイル基を1個有する化合物としては、フェノール、ノニルフェノール及び2-エチルヘキサノールの(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を2個有する化合物としては、ビスフェノールA、イソシアヌル酸、エチレングリコール及びプロピレングリコールのジ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を3個有する化合物としては、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びイソシアヌル酸のトリ(メタ)アクリレート、並びにこれらのアルコールのアルキレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等があり、(メタ)アクリロイル基を4個以上有する化合物としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。又、ウレタン結合を主鎖とするウレタンアクリレート、エステル結合を主鎖とするポリエステルアクリレート、エポキシ化合物にアクリル酸を付加したエポキシ(メタ)アクリレート等の従来公知のアクリル系モノマー・オリゴマーなども挙げられる。この場合、(メタ)アクリロイル基を有する化合物の配合割合としては、上記1~4個のオキセタン環を有する化合物と(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部に対して、5~95重量部が好ましい。本発明の第4発明においては、組成物に光ラジカル重合開始剤を配合する。光ラジカル重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、好ましいものとしては、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾインアルキルエーテル、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アリキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタンノン並びにアシルホスフィンオキシド

等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤の含有量は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物に対して0.01~20重量%であることが好ましい。

【0067】又、本発明においては、第1発明の組成物に、前記したエポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物並びに(メタ)アクリロイル基を有する化合物から選ばれる1種又は2種以上を配合することもできる。この場合、これらの配合割合としては、硬化性成分である上記1~4個のオキセタン環を有する化合物、エポキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物の合計量100重量部を基準に、1~4個のオキセタン環を有する化合物を5~95重量部とすることが好ましい。

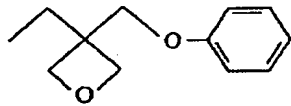
【0068】本発明の組成物には、上記必須成分の他、従来より粘着剤の分野で用いられている各種の添加剤、例えばレベリング剤、消泡剤、粘着性付与剤及び流動抑制剤を混合することも可能である。これらの配合量は、従来と同様の量配合すれば良く、通常は硬化性成分100重量部当たり100重量部までの量である。又、本発明の組成物では、そのガラス転移温度を低下させたり、その硬化物の粘着性能を高めることができるため、組成物に可溶性粘着性付与剤含有させることが好ましい。粘着性付与剤としては、種々のものが使用でき、例えばロジン系樹脂やテルペン系樹脂等の天然樹脂及びその誘導体、石油樹脂等の合成樹脂を挙げることができる。ロジン系樹脂としては、ガムロジン、トール油ロジン及びウッドロジン等の天然ロジン、水添ロジン、重合ロジン及びマレイン化ロジン等の変性ロジン、並びにロジングリセリンエステル、水添ロジングリセリンエステル及びロジンペンタエリスリトールエステル等のロジンエステル等がある。テルペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン及びリモネン等のテルペン系樹脂、 α -ピネンフェノール樹脂及びジテルペンフェノール樹脂等のテルペンフェノール樹脂等がある。合成樹脂としては、脂肪族系、脂環族系、芳香族系の石油樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂等がある。この他にも、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル及びポリ(メタ)アクリル酸、並びにこれらを構成する単量体から選ばれる2種以上を共重合したものが挙げられる。本発明では、これらの中でも特に芳香族系樹脂を配合することが好ましい。芳香族系樹脂としては、例えばメジチレン等のトリメチルベンゼン、キシレン又はジエチルベンゼン等のベンゼン環に2個以上のアルキル基が結合したアルキルベンゼンと、ホルムアルデヒドとを縮合して得られる、ベンゼン環がメチレン、アセタール又はエーテル結合等によって結合された構造を有するものが挙げられ、数平均分子量が200~1000である常温液状の樹脂が好ましい。このような芳香族系樹脂としては、例えば三井石油

化学(株)製ペトロジン、三菱ガス化学(株)製キシレン樹脂ニカノール及びゼネラル石油化学工業(株)製GP-Resin等が挙げられる。粘着性付与剤は、組成物対して50重量%以下の割合で含有することが好ましく、より好ましくは40重量%以下である。本発明の組成物は、本質的に有機溶剤を必要としないものであるが、組成物の希釈等を目的として必要に応じて有機溶剤を配合することができる。有機溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。有機溶剤の配合量は、硬化性成分の粘度によるが、通常は硬化性成分100重量部当たり100重量部までの量である。

【0069】本発明の組成物には、光カチオン重合開始剤又は/及び光ラジカル重合開始剤の他に、光増感剤を加えて、UV領域の波長を調整することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤としては、クリペロ[J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1(1984)]が開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラビン等がある。

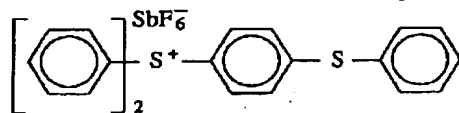
【0070】●製造及び使用方法

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、通常行われている方法により、本発明の必須成分を、又は必須成分及び必要に応じてその他の成分を攪拌又は混合することにより得られる。本発明の組成物の使用方法も、従来活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物で行われている方法に従えばよい。例えば、紙、プラスチックフィルム又は金属箔等を支持体として、従来公知のロールコーティング、ダイコーティング又はナイフコーティング等の方法により、本発明の組成物を支持体表面に塗布した後、



(31)

【0074】



(32)

【0075】得られた組成物について、以下の評価を行った。その結果を下記表2に示す。

【0076】●評価

○臭気性

得られた組成物の臭気の強さを評価した。尚、表2において、○、△及び×は、以下の意味を示す。

活性エネルギー線を照射して硬化させる方法等が挙げられる。本発明の組成物の塗装量も、使用する用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましい塗装量としては5~200g/m²であり、より好ましくは20~80g/m²である。活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられる。紫外線により硬化させる場合に使用できる光源としては、様々なものを使用することができ、例えば加圧或いは高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ又はカーボンアーク灯等が挙げられる。電子線により硬化させる場合には、種々の照射装置が使用でき、例えばコックロフトワルトシン型、バンデグラフ型又は共振変圧器型等が挙げられ、電子線としては50~1000eVのエネルギーを持つものが好ましく、より好ましくは100~300eVである。本発明では、安価な装置を使用することから、組成物の硬化に紫外線を使用することが好ましい。

【0071】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の各例における部は重量基準である。

【0072】実施例1

●組成物の製造

オキセタン環を有する化合物として、下記オキセタン環を1個有する下記化合物(31)(以下成分Aという)100部、光カチオン重合開始剤として下記化合物(32)(以下成分Gという)5部及び芳香族系樹脂〔ペトロジン100、三井石油化学工業(株)製〕80部を攪拌混合し、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を製造した。

【0073】

【化31】

○：ほとんど臭気なし

△：わずかに臭気が認められる

×：強い臭気が認められる

【0077】得られた組成物を、50μm厚のポリエステルフィルムにロールコーターを用いて塗工量20g/m²で塗布し、これに80W/cm、集光型の高圧水銀

ランプの下から10cm位置で、コンベアスピード10m/minの条件で5回照射した。得られた粘着剤シートについて、以下に示す粘着力、保持力及びボールタックを評価した。

【0078】○粘着力

粘着剤シートを、ステンレス板及びポリエチレン板に圧着し、JIS-K6854に従って、180度剥離試験を行った

【0079】○保持力

粘着剤シートをアルミ板に圧着し、40℃のオーブン中で粘着剤シートの圧着側を下方に向けて水平に保持し、粘着剤シート1平方インチ当たり1kgの荷重が掛かるようにおもりを取り付け、粘着剤シートがアルミ板から剥離脱落するまでの時間(分)を測定した。

【0080】○ボールタック

粘着剤シートの圧着側を表にして角度30度の斜面に貼り付けし、JIS-Z0237に従って測定した。

【0081】実施例2～7

実施例1で使用した芳香族系樹脂80部と表1で示す組成の成分を使用した以外は、実施例1と同様にして活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を製造した。得られた組成物及び粘着シートについて、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0082】比較例1～3

実施例1で使用した芳香族系樹脂80部と表1で示す組成の成分を使用した以外は、実施例1と同様にして活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を製造した。得られた組成物及び粘着シートについて、実施例1と同様に評価を行った。それらの結果を表2に示す。

【0083】

【表1】

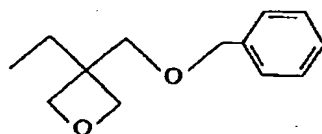
| | A | B | C | D | E | F | G | H |
|------|-----|----|----|----|-----|----|---|---|
| 実施例1 | 100 | | | | | | 5 | |
| 実施例2 | 50 | 50 | | | | | 5 | |
| 実施例3 | | 80 | | 20 | | | 5 | |
| 実施例4 | | 80 | 10 | | 10 | | 5 | |
| 実施例5 | 80 | | | | | 20 | 4 | 1 |
| 実施例6 | 80 | | | 10 | | 10 | 4 | 1 |
| 実施例7 | 40 | 40 | 10 | | 10 | | 5 | |
| 比較例1 | | | | | 100 | | 5 | |
| 比較例2 | | | | 75 | 25 | | 5 | |
| 比較例3 | | | | 20 | | 80 | 4 | 1 |

【0084】表1において、各数字は部を示す。又、表1において、成分B～Hは、以下の化合物を示す。

【0085】・成分B〔1個のオキセタン環を有する下式(33)の化合物〕

【0086】

【化33】

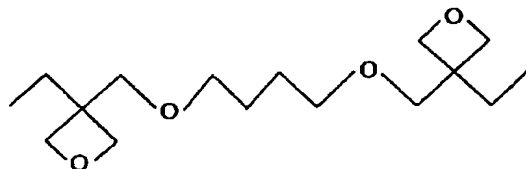


(33)

【0087】・成分C〔2個のオキセタン環を有する下式(34)の化合物〕

【0088】

【化34】

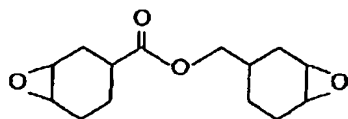


(34)

【0089】・成分D〔2個のエポキシ基を有する下式(35)の化合物〕

【0090】

【化35】

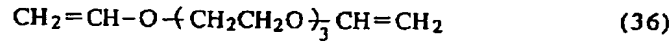


(35)

【0091】・成分E〔2個のビニルエーテル基を有する下式(36)の化合物〕

【0092】

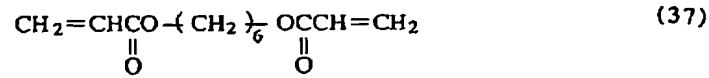
【化36】



【0093】・成分F〔2個のアクリロイル基を有する下式(37)の化合物〕

【0094】

【化37】



【0095】・成分H〔ラジカル重合開始剤である下式(38)の化合物〕

【0096】

【化38】



【0097】

【表2】

| | 臭気性 | 粘着力 ¹⁾ ステンレス | 粘着力 ¹⁾ PE ²⁾ | 保持力 ³⁾ | ポ ール タック |
|------|-----|----------------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------|
| 実施例1 | ○ | 1175 | 205 | 90 | 8 |
| 実施例2 | ○ | 1020 | 260 | NC | 8 |
| 実施例3 | ○ | 950 | 165 | NC | 5 |
| 実施例4 | △ | 1040 | 170 | NC | 6 |
| 実施例5 | ○ | 990 | 155 | NC | 7 |
| 実施例6 | ○ | 880 | 140 | 85 | 7 |
| 実施例7 | △ | 695 | 105 | NC | 6 |
| 比較例1 | × | 0 ⁴⁾ | 0 ⁴⁾ | 0 ⁴⁾ | 2 ⁴⁾ |
| 比較例2 | × | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 比較例3 | × | 100 | 0 | 0 | 2 |

【0098】1) 単位: g/25mm

2) PE: ポリエチレン

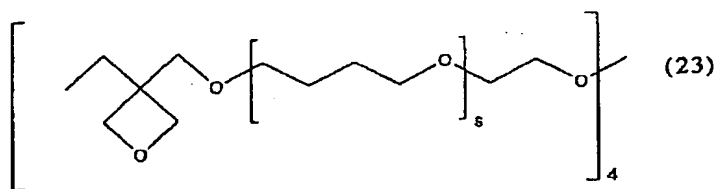
3) 100分後においても脱落しないものは、NCと記した。

4) 硬化したが、粘着性が認められなかった。

【0099】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、臭気の問題がなく、その硬化物が種々の粘着性能に優れるものであり、極めて実用性の高いものである。

【図23】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the activity energy-line hardening mold binder constituent which consists of a compound which has an oxetane ring, and the object for prizes is carried out in the field which manufactures and uses a binder. In addition, in this specification, an acryloyl radical or a methacryloyl radical is expressed as an acryloyl (meta) radical.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the constituent which dissolved resin with organic solvents, such as toluene, a xylene, and ethyl acetate, was conventionally used as a binder constituent, since these organic solvents have problems, such as waste of a resource with slow danger of the harmful nature to an operator, and a fire, environmental pollution, and rate of drying, an organic solvent is not contained or various examination is made about the binder with few contents. In recent years, it hardens by the exposure of an activity energy line called the ultraviolet rays or the electron ray which solves these problems, and the activity energy-line hardening mold binder constituent of the non-solvent system which does not contain an organic solvent as an indispensable component is examined. Although the constituent which dissolved low-boiling points, such as butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, in the acrylic monomer which it has was known as this binder constituent in the acrylic polymer hardened according to an activity energy-line initiation radical polymerization, since these binder constituents had an odor with the acrylic characteristic monomer of a low-boiling point, there was a problem of the offensive odor of a constituent and the still more nearly required physical properties as a binder constituent, for example, adhesion etc., were not necessarily satisfactory. The polyester acrylate system binder constituent is proposed as a binder constituent which demonstrates the outstanding adhesion property recently. However, although it is required in an expensive facility of a hot melt coating machine etc. in the case of coating and this constituent usually needed to be diluted with common vinyl compounds, such as an acrylic acid and/or an acrylic monomer, to ** which reduces viscosity since this constituent had the high viscosity in ordinary temperature, the adhesive ability of the constituent obtained was spoiled in this case, and practicality was lost.

[0003] As activity energy-line hardening techniques other than an activity energy-line initiation radical polymerization, the activity energy-line initiation cationic polymerization technique is put in practical use. Since especially activity energy-line initiation cationic polymerization is not checked by oxygen, there is no limit that it must carry out under an inert atmosphere, and it has the advantage that a prompt and perfect polymerization can be performed in air. The activity energy-line initiation cationic polymerization technique was concentrated on the polymerization of two kinds of monomers called an epoxy resin and vinyl ether till today. Especially the photo-curing mold epoxy resin excels [paint film / the] in thermal resistance and chemical resistance. However, the conventional photo-curing mold epoxy resin did not have enough adhesiveness, when it was used as a binder constituent. On the other hand, its adhesiveness was not enough, when photoresist vinyl ether was volatile, or there were many strong things of an odor and it was used as a binder constituent.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention persons did not have the problem of an odor which solves these problems, and in order that the hardened material might find out the activity energy-line hardening mold binder constituent which is excellent in various adhesive ability, they inquired wholeheartedly.

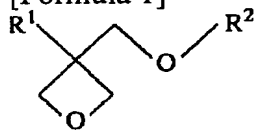
[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed header this invention for the ability of the constituent which consists of cyclic ether which has specific structure by various examination to solve the above-mentioned technical problem as an activity energy-line hardening mold binder constituent. Namely, the activity energy-line hardening mold binder constituent which consists of a compound with which the 1st invention of this invention has 1-4 oxetane rings, and an optical cationic initiator, The activity energy-line hardening mold binder constituent of the 1st invention which contains further the compound with which the 2nd invention has an epoxy group, The activity energy-line hardening mold binder constituent of the 1st invention which contains further the compound with which the 3rd invention has a vinyl ether radical, or the 2nd invention, The 4th invention is the activity energy-line hardening mold binder constituent of the 1st invention which contains further the compound and the optical radical polymerization initiator which have an acryloyl (meta) radical, the 2nd invention, or the 3rd invention. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0006] O The compound which has the oxetane ring used by compound this invention which has 1-4 oxetane rings has 1-4 oxetane rings. If the compound which has five or more oxetane rings is used, since handling will become difficult since the viscosity of a constituent becomes high, and the glass transition temperature of a constituent will become high, the adhesiveness of the hardened material obtained will become less enough. Various things can be used for it if the compound which has the oxetane ring used by this invention is a compound which has 1-4 oxetane rings. As a compound which has one oxetane ring, the compound shown by the following general formula (1) is mentioned.

[0007]

[Formula 1]



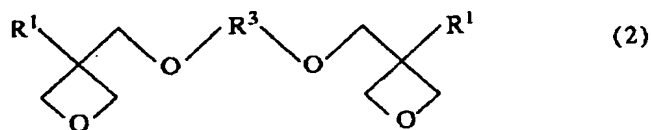
(1)

[0008] It sets at a ceremony (1) and is R1. They are the alkyl group of 1-6 carbon numbers, such as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl, the fluoro alkyl group of 1-6 carbon numbers, an allyl group, an aryl group, a furil radical, or a thienyl group. R2 The alkyl group of 1-6 carbon numbers, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl, 1-propenyl radical, 2-propenyl radical, a 2-methyl-1-propenyl radical, The alkenyl radical of 2-6 carbon numbers, such as a 2-methyl-2-propenyl radical, 1-butenyl group, 2-butenyl group, or 3-butenyl group, The radical which has rings, such as a phenyl group, benzyl, fluoro benzyl, a methoxybenzyl radical, or a phenoxy ethyl group, The alkyl carbonyl group of 2-6 carbon numbers, such as an ethyl carbonyl group, a propylcarbonyl radical, or a butyl carbonyl group, The alkoxy carbonyl group of 2-6 carbon numbers, such as an ethoxycarbonyl radical, a propoxy carbonyl group, or a butoxycarbonyl radical, Or it is N-alkyl carbamoyl group of 2-6 carbon numbers, such as an ethyl carbamoyl group, a propyl carbamoyl group, a butylcarbamoyl radical, or a pentyl carbamoyl group, etc. Since the constituent with which using the compound which has one oxetane ring as an oxetane compound used by this invention is obtained is excellent in adhesiveness and excellent in workability with hypoviscosity, it is especially desirable.

[0009] Next, as a compound which has two oxetane rings, the compound shown by the following general formula (2) is listed.

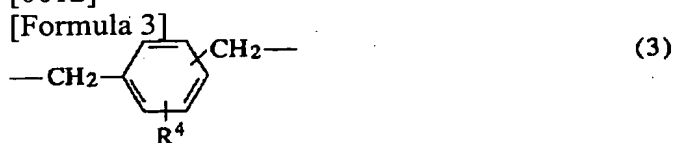
[0010]

[Formula 2]



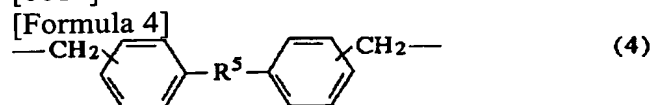
[0011] It sets at a ceremony (2) and is R1. It is the same radical as the thing in said general formula (1). R3 For example, they are the alkylene group containing lines, such as lines, such as lines, such as ethylene, a propylene radical, or a butylene radical, or a branching-like alkylene group, a poly (ethyleneoxy) group, or the Pori (propyleneoxy) radical, or a branching-like Pori (alkyleneoxy) radical, a pro PENIREN radical, a methyl pro PENIREN radical, or a butenylene radical, or a branching-like unsaturated hydrocarbon radical, a carbonyl group, and a carbonyl group, an alkylene group containing a carboxyl group, or an alkylene group containing a carbamoyl group. Moreover, R3 It is also the polyad chosen from the radical shown by the following type (3), (4), and (5).

[0012]



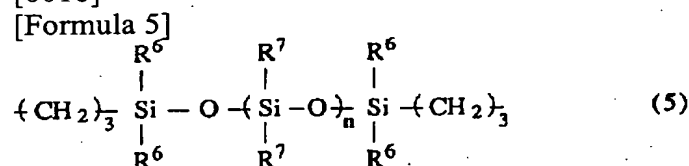
[0013] It sets at a ceremony (3) and is R4. The alkyl group of 1-4 carbon numbers, such as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl, They are halogen atoms, such as an alkoxy group of 1-4 carbon numbers, such as a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, or a butoxy radical, a chlorine atom, or a bromine atom, a nitro group, a cyano group, a sulfhydryl group, a low-grade alkyl carboxyl group, a carboxyl group, or a carbamoyl group.

[0014]



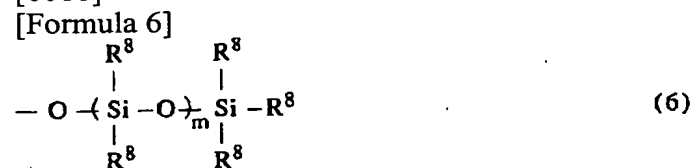
[0015] a formula (4) -- setting -- R5 An oxygen atom, a sulfur atom, a methylene group, NH, SO and SO2, and C (CF3)2 Or C(CH3) 2 it is .

[0016]



[0017] It sets at a ceremony (5) and is R6. They are the alkyl group of 1-4 carbon numbers, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl, or an aryl group. n is the integer of 0-2000. R7 They are the alkyl group of 1-4 carbon numbers, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl, or an aryl group. R7 It is also the radical chosen from the radical shown by the following formula (6).

[0018]

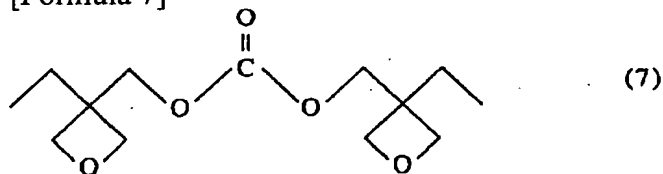


[0019] It sets at a ceremony (6) and is R8. They are the alkyl group of 1-4 carbon numbers, such as a

methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, or an aryl group. m is the integer of 0-100. As an example of a compound of having two oxetane rings, the compound shown by the following formula (7) and (8) is mentioned.

[0020]

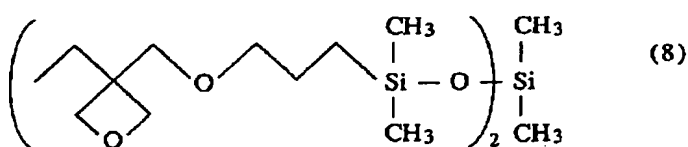
[Formula 7]



[0021] It sets at a ceremony (2) and the compound shown by the formula (7) is R1. An ethyl group and R3 It is the compound which is a carboxyl group.

[0022]

[Formula 8]

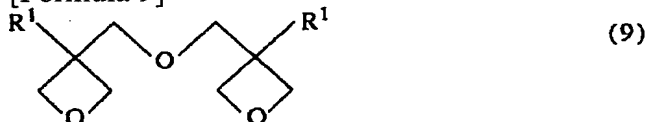


[0023] It sets to a general formula (2) and the compound shown by the formula (8) is R1. An ethyl group and R3 are R6 at a formula (5). And R7 They are a methyl group and the compound whose n is 1.

[0024] In the compound which has two oxetane rings, there is a compound shown by the following general formula (9) as desirable examples other than the above-mentioned compound. It sets at a ceremony (9) and is R1. It is the same radical as the thing in said general formula (1).

[0025]

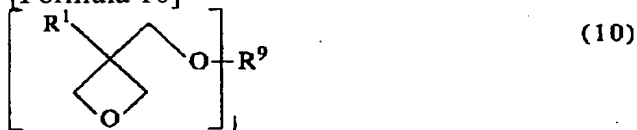
[Formula 9]



[0026] As a compound which has 3-4 oxetane rings, the compound shown by the following general formula (10) is mentioned.

[0027]

[Formula 10]



[0028] It sets at a ceremony (10) and is R1. It is the same radical as the thing in said general formula (1). R9 For example, the following type (11) Branching-like polysiloxo radicals, such as a radical shown by a branching-like Pori (alkyleneoxy) radical or the following formulas (15), such as a branching-like alkylene group of the carbon numbers 1-12, such as a radical shown by - (13), and a radical shown by the following formula (14), etc. are mentioned. j is 3 or 4.

[0029]

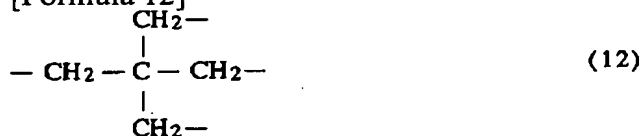
[Formula 11]



[0030] In [type (11), R¹⁰ is low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, or a propyl group.]

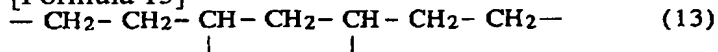
[0031]

[Formula 12]



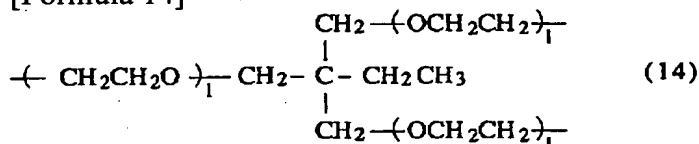
[0032]

[Formula 13]



[0033]

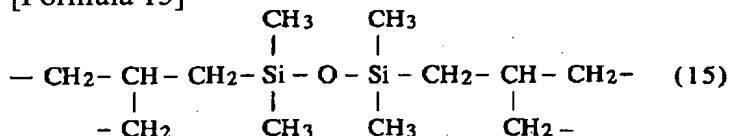
[Formula 14]



[0034] In [type (14), l is the integer of 1-10.]

[0035]

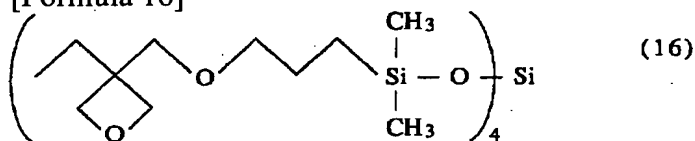
[Formula 15]



[0036] As an example of a compound of having 3-4 oxetane rings, the compound shown by the following formula (16) is mentioned.

[0037]

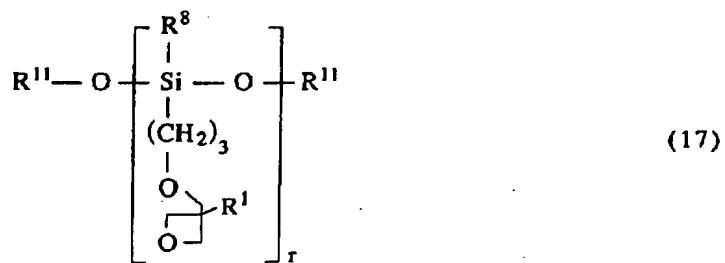
[Formula 16]



[0038] Furthermore, as an example of the compound which has 1-4 oxetane rings except having described above, there is a compound shown by the following formula (17).

[0039]

[Formula 17]

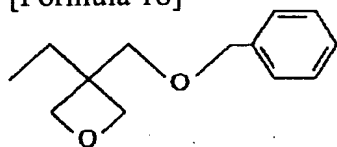


[0040] It sets at a ceremony (17) and is R8. It is the same radical as the thing in a formula (6). R11 is the alkyl group or trialkylsilyl groups of carbon numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or butyl, and r is 1-4.

[0041] There is a compound shown below as a desirable example of the oxetane compound used by this invention.

[0042]

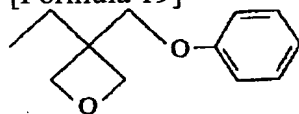
[Formula 18]



(18)

[0043]

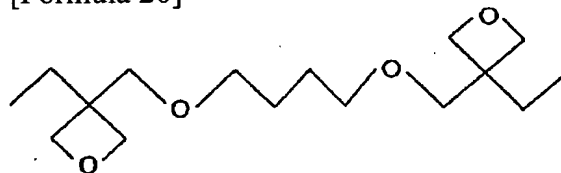
[Formula 19]



(19)

[0044]

[Formula 20]



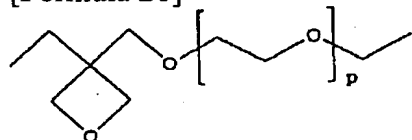
(20)

[0045] Especially the manufacture approach of a compound of having the above-mentioned oxetane ring is Pattison (D.B.Pattison, J.Am.Chem.Soc., 3455, 79 (1957)) that what is necessary is not to be limited but just to follow the approach learned conventionally. There is an oxetane ring synthesis method from diol currently indicated.

[0046] Moreover, the compound which has 1-4 oxetane rings which have the with a molecular weight of about 1000 to 5000 amount of macromolecules besides these is also mentioned. The following compounds are mentioned as these examples.

[0047]

[Formula 21]

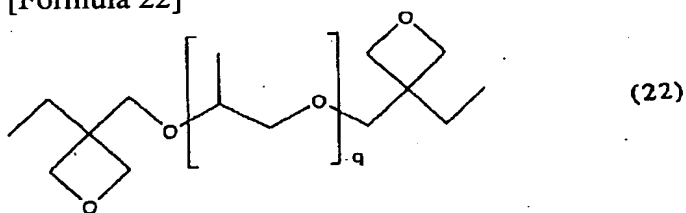


(21)

[0048] Here, p is 20-200.

[0049]

[Formula 22]



[0050] Here, q is 15-100.

[0051]

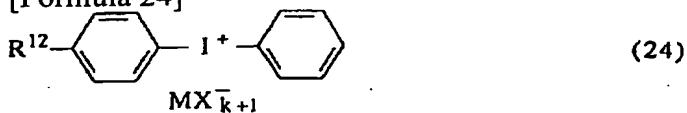
[Formula 23]

[0052] Here, s is 20-200.

[0053] Various things can be used as an optical cationic initiator used with the constituent of optical cationic initiator this invention. A diaryl iodonium salt and a triarylsulfonium salt are mentioned as a thing desirable as these initiators. A typical optical cationic initiator is shown below.

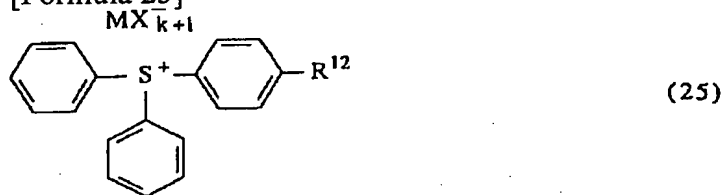
[0054]

[Formula 24]



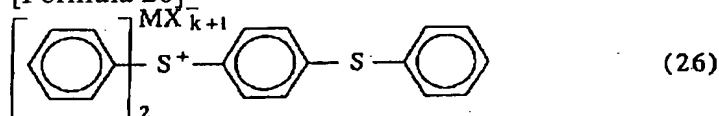
[0055]

[Formula 25]



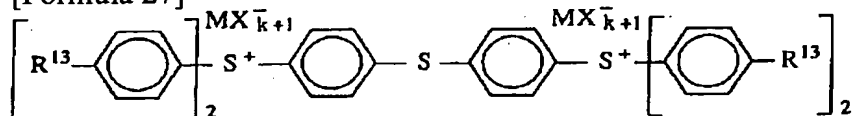
[0056]

[Formula 26]



[0057]

[Formula 27]



[0058] R12 is a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-18, or the alkoxy group of carbon numbers 1-18 among a formula, and R13 is a hydrogen atom, a hydroxyalkyl radical, and a hydroxy alkoxy group, and is a hydroxy ethoxy radical preferably. M -- a metal -- desirable -- antimony -- it is -- X -- a halogen -- it is a fluorine preferably, and k is a metaled valence, for example, in the case of antimony, it is 5. As for an optical cationic initiator, it is desirable to contain at 0.1 - 20% of the weight

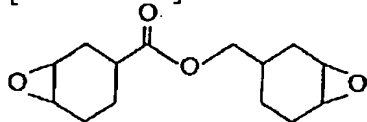
of a rate to those total quantities, when making the compound which has the compound and/or vinyl ether radical which have an epoxy group further in this contain as opposed to the compound which has an oxetane ring, and it is 0.1 - 10 % of the weight more preferably. When not filling to 0.1% of the weight, hardenability becomes less enough, when exceeding another side and 20 % of the weight, light transmission nature becomes poor, uniform hardening may not be able to be performed or the smooth nature on the front face of a paint film may be lost.

[0059] In addition, in each above-mentioned chemical formula showing the compound or the optical cationic initiator which has 1-4 oxetane rings, even if each radical expressed with the same notation which exists in 1 molecule is mutually the same, it may differ.

[0060] Other components can be blended with the constituent of other compound this inventions if needed besides the above-mentioned indispensable component. The 2nd invention of this invention is an activity energy-line hardening mold binder constituent containing the compound which has an epoxy group further in the constituent of the 1st invention. In this case, the cure rate of a constituent is further improvable by making an epoxy compound contain in a constituent. Various things can be used as a compound which has an epoxy group. For example, as an epoxy compound which has one epoxy group, there are phenyl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, etc., and hexanediol diglycidyl ether, tetraethylene glycol diglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether, a novolak mold epoxy compound, etc. are mentioned as an epoxy compound which has two or more epoxy groups. It is desirable especially to use an alicyclic epoxy compound by this invention, for example, the compound shown below is mentioned.

[0061]

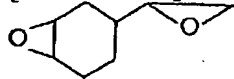
[Formula 28]



(28)

[0062]

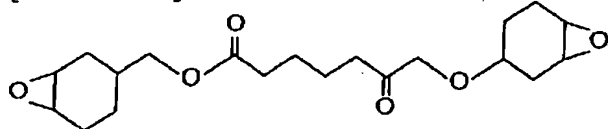
[Formula 29]



(29)

[0063]

[Formula 30]



(30)

[0064] In this case, as the blending ratio of coal of a compound which has an epoxy group, 5 - 95 weight section is desirable to the total quantity 100 weight section of the compound which has the 1-4 above-mentioned oxetane rings, and the compound which has an epoxy group.

[0065] The 3rd invention of this invention is an activity energy-line hardening mold binder constituent containing the compound which has a vinyl ether radical further in the constituent of the 1st invention or the 2nd invention. In this case, the cure rate of a constituent is further improvable by making the compound which has a vinyl ether radical contain in a constituent. Various things can be used as a compound which has a vinyl ether radical. For example, as a compound which has one vinyl ether radical, hydroxyethyl vinyl ether, hydroxy butyl vinyl ether, dodecyl vinyl ether, propenyl ether propylene carbonate, cyclohexyl vinyl ether, etc. are mentioned. As a compound which has two or more vinyl ether radicals, the cyclohexane dimethanol divinyl ether, the triethylene glycol divinyl ether, the

novolak mold divinyl ether, etc. are mentioned. In this case, as the blending ratio of coal of a compound which has a vinyl ether radical, 5 - 95 weight section is desirable to the total quantity 100 weight section of the compound which has the 1-4 above-mentioned oxetane rings, and the compound which has a vinyl ether radical.

[0066] The 4th invention of this invention is an activity energy-line hardening mold binder constituent containing the compound and the optical radical polymerization initiator which have an acryloyl radical further (meta) in the constituent of the 1st invention, the 2nd invention, or the 3rd invention. In this case, reforming of adjustment of constituent viscosity and the paint film degree of hardness of a constituent can be performed by making the compound which has an acryloyl (meta) radical contain in a constituent. (Meta) Various things can be used as a compound which has an acryloyl radical. For example, as a compound which has one acryloyl (meta) radical, the acrylate (meta) of the alkylene oxide addition product of these alcohol etc. is mentioned to the acrylate (meta) of a phenol, nonyl phenol, and 2-ethylhexanol, and a list. (Meta) As a compound which has two acryloyl radicals, the di(meth)acrylate of the alkylene oxide addition product of these alcohol etc. is mentioned to the di(meth)acrylate of bisphenol A, isocyanuric acid, ethylene glycol, and propylene glycol, and a list. (Meta) As a compound which has three acryloyl radicals, the Tori (meta) acrylate of the alkylene oxide addition product of these alcohol etc. is in pentaerythritol, trimethylol propane and the Tori (meta) acrylate of isocyanuric acid, and a list, and the Pori (meta) acrylate of pentaerythritol and dipentaerythritol etc. is mentioned as a compound which has four or more acryloyl (meta) radicals. Moreover, acrylic monomer oligomer with conventionally well-known the urethane acrylate which uses a urethane bond as a principal chain, the polyester acrylate which uses an ester bond as a principal chain, the epoxy (meta) acrylate which added the acrylic acid to the epoxy compound etc. is mentioned. In this case, as the blending ratio of coal of a compound which has an acryloyl (meta) radical, 5 - 95 weight section is desirable to the total quantity 100 weight section of the compound which has the 1-4 above-mentioned oxetane rings, and the compound which has an acryloyl (meta) radical. An optical radical polymerization initiator is blended with a constituent in the 4th invention of this invention. Various things can be used as an optical radical polymerization initiator. As a desirable thing A benzophenone and its derivative, benzoin alkyl ether, 2-methyl [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-1-propanone, Benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, alkyl phenylglyoxylate, a diethoxy acetophenone and 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-1-butane -- non, acyl phosphine oxide etc. is mentioned to a list. As for the content of these optical radical polymerization initiators, it is desirable that it is 0.01 - 20 % of the weight to the compound which has an acryloyl (meta) radical.

[0067] Moreover, in this invention, one sort chosen from the compound which has the epoxy group described above to the constituent of the 1st invention, and the compound which has an acryloyl (meta) radical in the compound list which has a vinyl ether radical, or two sorts or more can also be blended. In this case, it is desirable to make into 5 - 95 weight section the compound which has 1-4 oxetane rings on the basis of the total quantity 100 weight section of a compound which has the compound which has the 1-4 above-mentioned oxetane rings which are hardenability components as these blending ratio of coal, the compound which has an epoxy group, the compound which has a vinyl ether radical, and (meta) an acryloyl radical.

[0068] It is also possible to mix various kinds of additives used for the constituent of this invention in the field of the binder from the former besides the above-mentioned indispensable component, for example, a leveling agent, a defoaming agent, a tackifier, and a flow inhibitor. These loadings are usually amounts to the 100 weight sections per hardenability component 100 weight section that the former and this appearance should just carry out amount combination. Moreover, since the glass transition temperature can be reduced or the adhesive ability of the hardened material can be raised in the constituent of this invention, the thing meltable to a constituent to do for tackifier content is desirable. As a tackifier, various things can be used, for example, synthetic resin, such as natural resin, such as rosin system resin and terpene system resin, and a derivative of those, and petroleum resin, can be mentioned. As rosin system resin, rosin ester, such as rosin glycerol ester, hydrogenation rosin

glycerol ester, and rosin pentaerythritol ester, etc. is in denaturation rosin, such as natural rosin, such as gum rosin, tall oil rosin, and wood rosin, hydrogenation rosin, polymerization rosin, and mallein-ized rosin, and a list. As terpene system resin, there is terpene phenol resin, such as terpene system resin, such as an alpha pinene, beta-pinene, and a limonene, alpha pinene phenol resin, and diterpene phenol resin, etc. As synthetic resin, there are the petroleum resin of an aliphatic series system, an alicycle group system, and an aromatic series system, cumarone indene resin, styrene resin, xylene resin, rosin conversion phenol resin, etc. In addition, what copolymerized two or more sorts chosen as Pori (meta) acrylic ester, polyvinyl acetate and the Pori (meta) acrylic acid, and a list from the monomer which constitutes these is mentioned. It is desirable to blend aromatic series system resin also in these especially in this invention. What has the structure acquired by condensing the alkylbenzene which two or more alkyl groups combined with the benzene rings, such as trimethyl benzene, such as MEJICHIREN, a xylene, or diethylbenzene, for example, and formaldehyde as aromatic series system resin where the benzene ring was combined by methylene, an acetal, or ether linkage is mentioned, and the resin of the shape of ordinary temperature liquid whose number average molecular weight is 200-1000 is desirable. As such aromatic series system resin, PETOROJIN made from Mitsui Petrochemistry, xylene resin NIKANORU by Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., GP-Resin made from General Sekiyu Chemical industry, etc. are mentioned, for example. As for a tackifier, it is desirable to carry out a constituent pair and to contain at 50 or less % of the weight of a rate, and it is 40 or less % of the weight more preferably. Although the constituent of this invention does not need an organic solvent in essence, it can blend an organic solvent if needed for the purpose of dilution of a constituent etc. As an organic solvent, aromatic hydrocarbon, such as acetic ester, such as ketones, such as a methyl ethyl ketone and methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, benzene, toluene, and a xylene, etc. is mentioned, for example. Although the loadings of an organic solvent are based on the viscosity of a hardenability component, they are usually an amount to the 100 weight sections per hardenability component 100 weight section.

[0069] The photosensitizer other than an optical cationic initiator or/and an optical radical polymerization initiator can be added to the constituent of this invention, and the wavelength of UV field can also be adjusted to it. as the typical sensitizer which can be used in this invention -- Crivello -- what [J.V.Crivello, Adv.in Polymer Sci., 62, and 1 (1984)] are indicating is mentioned, and, specifically, there are a pyrene, perylene, an acridine orange, a thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, a benzo flavin, etc.

[0070] O the approach which especially the manufacture approach of the constituent of manufacture and operation this invention is not limited, but is usually performed -- the indispensable component of this invention -- or it is obtained by accepting an indispensable component and the need, and stirring or mixing other components. The operation of the constituent of this invention should just also follow the approach currently conventionally performed with the activity energy-line hardening mold binder constituent. For example, the method of irradiating an activity energy line and stiffening it conventionally, by approaches, such as well-known roll coating, die coating, or knife coating, after applying the constituent of this invention to a support surface etc. is mentioned by using paper, plastic film, or a metallic foil as a base material. although what is necessary is just to also choose the amount of paint of the constituent of this invention suitably according to the application to be used -- as the desirable amount of paint -- 5 - 200 g/m² it is -- more -- desirable -- 20 - 80 g/m² it is . As an activity energy line, ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, etc. are mentioned. Various things can be used as the light source which can be used when making it harden by ultraviolet rays, for example, pressurization or a high-pressure mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, a xenon lamp, an electrodeless discharge lamp, or a carbon arc lamp is mentioned. When making it harden with an electron ray, what various irradiation equipment can be used, for example, a cock loft WARUTOSHIN mold, a BANDE graph mold, or a resonance transformer mold is mentioned, and has 50-1000eV energy as an electron ray is desirable, and is 100-300eV more preferably. Since cheap equipment can be used in this invention, it is desirable to use ultraviolet rays for hardening of a constituent.

[0071]

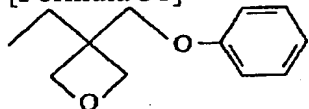
[Example] An example and the example of a comparison are given to below, and this invention is

explained more concretely. In addition, the section in each following example is weight criteria.

[0072] Stirring mixing of the following compound (32) (henceforth Component G) 5 section and the [PETOROJIN 100 and Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. make] made of aromatic series system resin 80 section was carried out as the following compound (31) (henceforth Component A) 100 section which has the manufacture oxetane ring of an example 1- constituent and which has the one following oxetane ring as a compound, and an optical cationic initiator, and the activity energy-line hardening mold binder constituent was manufactured.

[0073]

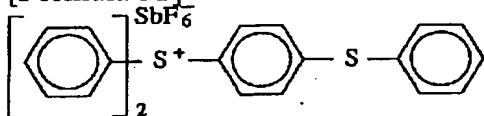
[Formula 31]



(31)

[0074]

[Formula 32]



(32)

[0075] The following evaluations were performed about the obtained constituent. The result is shown in the following table 2.

[0076] - the strength of the odor of an evaluation O smell temperament profit **** constituent was evaluated. In addition, in Table 2, O, **, and x show following semantics.

O : -- almost -- odor-less **: -- x: in which an odor is accepted slightly -- a strong odor is accepted

[0077] A roll coater is used for the polyester film of 50-micrometer thickness for the obtained constituent, and it is the amount of coating of 20g/m². It applied and this was irradiated 5 times on condition that conveyor speed 10 m/min from under the high-pressure mercury lamp of 80 W/cm and a condensing mold in 10cm location. About the obtained binder sheet, the adhesion, the holding power, and the ball tuck which are shown below were evaluated.

[0078] O The adhesion binder sheet was stuck to the stainless plate and the polyethylene plate by pressure, and the friction test was performed 180 degrees according to JIS-K6854. [0079] O The holding power binder sheet was stuck to the aluminum plate by pressure, the sticking-by-pressure side of a binder sheet was caudad turned in 40-degree C oven, and it held horizontally, the dead weight was attached so that a 1kg [per 1 square inch of binder sheets] load might be cost, and time amount (minute) until a binder sheet carries out exfoliation omission from an aluminum plate was measured.

[0080] O The sticking-by-pressure side of a ball tuck binder sheet was made into the table, and it stuck on the slant face of 30 include angles, carried out, and measured according to JIS-Z0237.

[0081] The activity energy-line hardening mold binder constituent was manufactured like the example 1 except having used the component of the presentation shown in the aromatic series system resin 80 section used in the two to example 7 example 1, and Table 1. About the constituent and pressure sensitive adhesive sheet which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 2.

[0082] The activity energy-line hardening mold binder constituent was manufactured like the example 1 except having used the component of the presentation shown in the aromatic series system resin 80 section used in the one to example of comparison 3 example 1, and Table 1. About the constituent and pressure sensitive adhesive sheet which were obtained, it evaluated like the example 1. Those results are shown in Table 2.

[0083]

[Table 1]

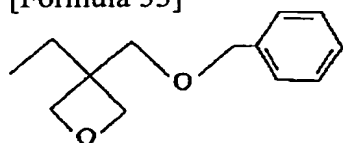
| | A | B | C | D | E | F | G | H |
|-------|-----|----|----|----|-----|----|---|---|
| 実施例 1 | 100 | | | | | | 5 | |
| 実施例 2 | 50 | 50 | | | | | 5 | |
| 実施例 3 | | 80 | | 20 | | | 5 | |
| 実施例 4 | | 80 | 10 | | 10 | | 5 | |
| 実施例 5 | 80 | | | | | 20 | 4 | 1 |
| 実施例 6 | 80 | | | 10 | | 10 | 4 | 1 |
| 実施例 7 | 40 | 40 | 10 | | 10 | | 5 | |
| 比較例 1 | | | | | 100 | | 5 | |
| 比較例 2 | | | | 75 | 25 | | 5 | |
| 比較例 3 | | | | 20 | | 80 | 4 | 1 |

[0084] In Table 1, several show the section each. Moreover, in Table 1, component B-H shows the following compounds.

[0085] - Component B [the bottom-type (33) compound which has one oxetane ring]

[0086]

[Formula 33]

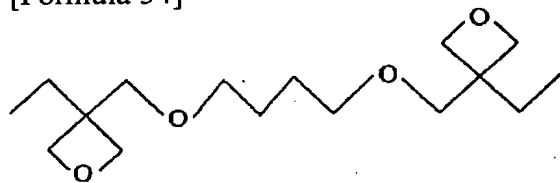


(33)

[0087] - Component C [the bottom-type (34) compound which has two oxetane rings]

[0088]

[Formula 34]

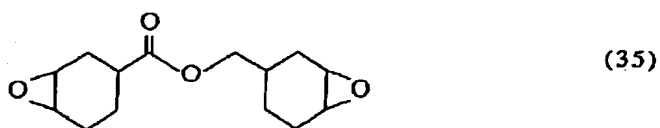


(34)

[0089] - Component D [the bottom-type (35) compound which has two epoxy groups]

[0090]

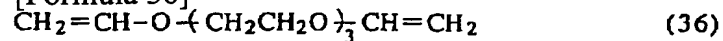
[Formula 35]



[0091] - Component E [the bottom-type (36) compound which has two vinyl ether radicals]

[0092]

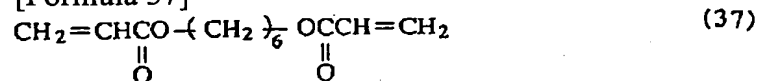
[Formula 36]



[0093] - Component F [the bottom-type (37) compound which has two acryloyl radicals]

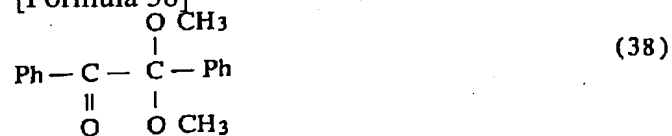
[0094]

[Formula 37]



[0095] - Component H (bottom-type (38) compound [which is an optical radical polymerization initiator])
 [0096]

[Formula 38]



[0097]

[Table 2]

| | 臭気性 | 粘着力 ¹⁾ ステンレス | 粘着力 ¹⁾ PE ²⁾ | 保持力 ³⁾ | ボール タック |
|-------|-----|----------------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------------|
| 実施例 1 | ○ | 1175 | 205 | 90 | 8 |
| 実施例 2 | ○ | 1020 | 260 | NC | 8 |
| 実施例 3 | ○ | 950 | 165 | NC | 5 |
| 実施例 4 | △ | 1040 | 170 | NC | 6 |
| 実施例 5 | ○ | 990 | 155 | NC | 7 |
| 実施例 6 | ○ | 880 | 140 | 85 | 7 |
| 実施例 7 | △ | 695 | 105 | NC | 6 |
| 比較例 1 | × | 0 ⁴⁾ | 0 ⁴⁾ | 0 ⁴⁾ | 2 ⁴⁾ |
| 比較例 2 | × | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 比較例 3 | × | 100 | 0 | 0 | 2 |

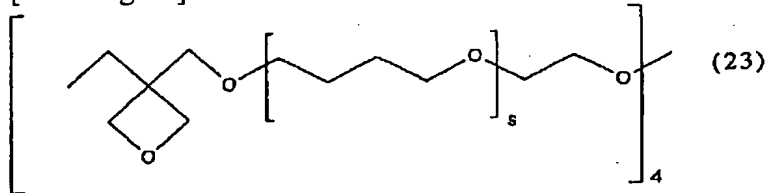
[0098] 1) Unit : what is not after [of g/25mm²PE:polyethylene 3] 100 minutes dedropping described it as NC.

4) Adhesiveness was not accepted although hardened.

[0099]

[Effect of the Invention] There is no problem of an odor, the hardened material is excellent in various adhesive ability, and the practicality of a hardened material of the activity energy-line hardening mold binder constituent of this invention is very expensive.

[Drawing 23]



[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The activity energy-line hardening mold binder constituent which consists of the compound and the optical cationic initiator which have 1-4 oxetane rings.

[Claim 2] The activity energy-line hardening mold binder constituent of claim 1 which contains further the compound which has an epoxy group.

[Claim 3] claim 1 which contains further the compound which has a vinyl ether radical -- or -- said -- the activity energy-line hardening mold binder constituent of 2.

[Claim 4] (Meta) claim 1 which contains further the compound and the optical radical polymerization initiator which have an acryloyl radical -- said -- 2 -- or -- said -- the activity energy-line hardening mold binder constituent of 3.

[Translation done.]